

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-212283

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 10-012599

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.01.1998

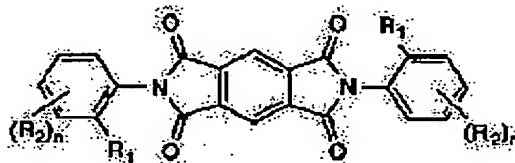
(72)Inventor : WATANABE KAZUMASA
SAKIMURA TOMOKO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

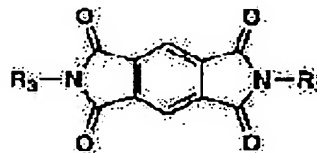
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photoreceptor excellent in electron transferring ability and having high sensitivity and low residual potential by incorporating a specified compd. into a photosensitive layer.

SOLUTION: A compd. of formula I or II is incorporated into a photosensitive layer. In the formula I, R₁ is a sec. or tert. ≤6C alkyl situated at the o-position of the phenyl group, e.g. propyl, butyl, heptyl or hexyl, R₂ is an alkyl such as methyl, ethyl, propyl or butyl, an aryl such as phenyl or naphthyl, an alkoxy such as methoxy or ethoxy, an acyl such as acetyl, propionyl, butyryl or valeryl, an aroyl such as benzoyl or naphthoyl, cyano or halogen and (n) is an integer of 0-2. In the formula II, R₃ is a sec. or tert. ≤8C alkyl such as propyl, butyl, heptyl, hexyl, pentyl, or octyl.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3736095

[Date of registration] 04.11.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-212283

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 1 5

F I

G 0 3 G 5/06

3 1 5 B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-12599

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月26日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号

(72) 発明者 渡邊 一雅

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 ▲崎▼村 友子

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 n 型電荷輸送物質を感光層中に含有させることにより白色光を照射して表面電位を 600 (ボルト) から 100 (ボルト) に落とすに必要な露光量 E 1 / 6 (ルックス・秒) が少なく、感度及び残留電位特性が優れた電子写真感光体の提供。

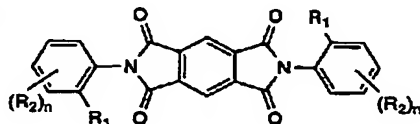
【解決手段】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、該感光層に分子量的には小さくとも立体的に嵩高な置換基が導入されたベンゼンテトラカルボン酸ジイミドからなる化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、該感光層に下記一般式（１）又は（２）で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】

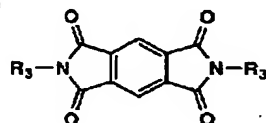
（一般式 1）



式中、 R_1 はフェニル基のオルト位に位置する２級又は３級の C_6 以下のアルキル基を表わし、 R_2 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アロイル基、カルボン酸アルキルエステル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 n は０～２の整数を表す。

【化 2】

（一般式 2）



式中、 R_3 は２級又は３級の C_8 以下のアルキル基を表す。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は静電潜像を形成させるための電子写真感光体に関し、更に詳しくは電子輸送能を有する化合物を含有する層を有する電子写真感光体に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】従来、電子写真感光体としてはセレン、酸化亜鉛、シリコンなどの無機光導電性物質を主成分とする無機感光層を有する無機感光体が広く用いられてきた。しかし、これらの無機感光体は感度、熱安定性、耐湿性、耐久性において必ずしも満足し得るものではなく、また一部の無機感光体では人体に有害な物質を含むため廃棄に際して問題がある。これら無機感光体の持つ欠点を克服する目的で様々な有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する有機感光体の研究開発が近年盛んに行われている。

【０００３】これらの実用化されている有機感光体（以後感光体ともいう）の殆どは、光を照射すると電子と正孔を発生する、例えばアゾ顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等のキャリア発生物質（CGM）及び、発生した電荷を輸送するキャリア輸送物質（CTM）からなっている。該CTMとしてはピラゾリン、ヒドラゾン、トリフェニルアミン系化合物及びそれらのステリル誘導体等のCTMが良く知られている。しかしながら、

これら既知のものは何れも正孔輸送能を有する物質（ p 型CTM）であり、通常CGMを含有する層（CGL）を下層とし、 p 型CTMを含有する層（CTL）を上層とした機能分離型感光体とすることが多く、その場合感光体表面を負に帯電させ、これを正の現像剤で現像する必要が生ずる。現在はこの種の感光体が主流とされているため従来無機感光体に用いられた負の現像剤の利用ができないとか、又は感光体をコロナ放電により帯電させるときに生じるオゾンの発生量が無機感光体で行われた正帯電に比べて多いなどの欠点があった。上記の欠点を改良するため p 型CTMを含有するCTLを下層とし、CGLを上層とした逆層構成の感光体、又は、CGMと p 型CTMを同一層に含有する単層構成の感光体が再び脚光を浴びている。上記感光体は正帯電用として用いることもできるが、その場合は耐久性、感度の点で十分な性能が得られないのが実情である。

【０００４】そこでCTMとして電子輸送能を有する n 型CTMの開発が要請され、このような n 型CTMとしては例えば２，４，６－トリニトロフルオレノンが知られている。しかしながら、２，４，６－トリニトロフルオレノンは溶剤への溶解性、バインダーに用いられるポリマーとの相溶性が良好でなく、実用性のある感光体としての十分な特性を有しておらず、さらには発癌性を有することから、その使用は中止されている。

【０００５】その他、近年電子受容性構造に溶解性基を導入した幾つかの電子輸送性物質が報告されている。例えば特開平２－１３５３６２号、特開平２－２１４８６６号、特開平３－２９０６６６号などの各号公報を挙げることができる。特に特開平５－２７９５８２号公報及び“Japan Hard Copy '92”論文集p 173等に記載されているフルオレノン系化合物は残留電位が低く感度の優れた化合物であるが、繰返し時に残留電位が上昇してくるといった欠陥がある。また特開平１－２０６３４９号公報等に記載のキノン系化合物は発癌性を誘因するといわれる複数のニトロ基を必要としておらず優れた電子輸送能を有している物質ではあるが、赤に着色している（シアンに吸収がある）ため感光体の感度低下を招くなどの問題を残している。

【０００６】そこで、例えば特開平５－１１７２７４号公報、特開平５－１２７４０４号公報等には長鎖脂肪酸カルボン酸イミドやベンジルカルボン酸イミド等の脂肪酸系カルボン酸イミドを電子写真へ応用する技術が提案され、これが有望な n 型CTMとして期待されたが、実用性に乏しいものであった。その後、上記脂肪酸系カルボン酸イミドに代えて共鳴構造の可能性があり、かつ無色の芳香族系カルボン酸イミドが優れた負の電荷輸送能を有するとの期待のもとに検討された。

【０００７】

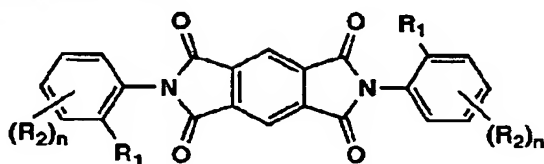
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記芳香族系カルボン酸イミドは同時に構造上、平面性を有す

るため結晶性があり、殆どどのポリマーや溶媒との相溶性が悪く、感光体用の感光性組成物の製造が難しく、結果的に実用性のある感光体が得られないという問題を生じた。

【0008】本発明者等は鋭意検討の結果、立体的に高な置換基を芳香族系カルボン酸イミドに導入することにより負の電荷輸送能に優れたn型CTMを得ることができ、該n型CTMを用いて感光体を製造することにより、感度及び残留電位特性に優れた感光体、特に正帯電性感光体が得られることに気付き本発明を完成したのである。

【0009】本発明は上記実情に鑑みて提案されたもの

(一般式1)

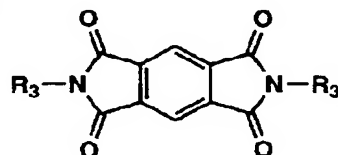


【0013】式中、R₁はフェニル基のオルト位に位置する2級又は3級のC₆以下のアルキル基を表わし、R₂はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アロイル基、カルボン酸アルキルエステル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、nは0～2の整数を表す。

【0014】

【化4】

(一般式2)



【0015】式中、R₃は2級又は3級のC₈以下のアルキル基を表す。

【0016】以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】まず、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物について、さらに具体的に説明する。

であり、その目的とするところは、電子輸送能に優れたn型CTMを用いて高感度でかつ残留電位が小さい感光体、特に正帯電性感光体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の問題は下記構成により達成される。

【0011】1. 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、該感光層に下記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0012】

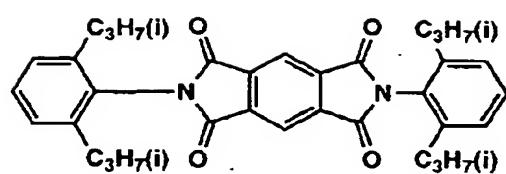
【化3】

【0018】上記一般式(1)において、R₁はフェニル基のオルト位に位置する2級又は3級の例えばプロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基等のC₆以下のアルキル基であり、R₂は例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、メトオキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基等のアシル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等のアロイル基、カルボン酸メチルエステル基、カルボン酸エチルエステル基、カルボン酸プロピルエステル基、カルボン酸ブチルエステル基等のカルボン酸アルキルエステル基、シアノ基又はハロゲン原子であり、該一般式(1)に含まれる好ましい化合物例としては下記のを挙げることもができる。

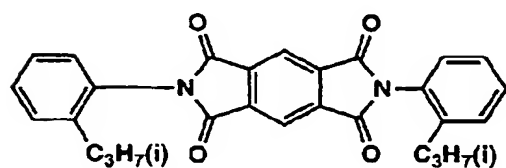
【0019】

【化5】

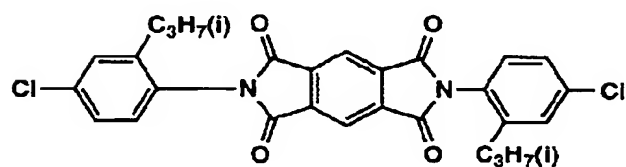
(1)



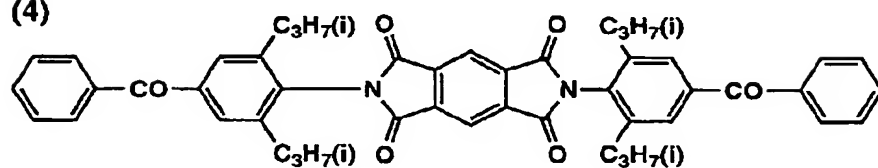
(2)



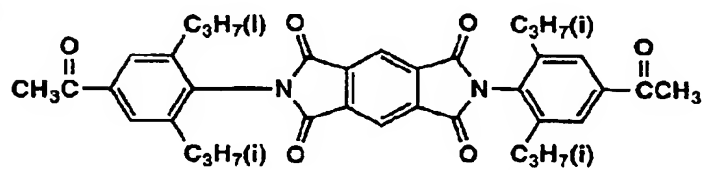
(3)



(4)



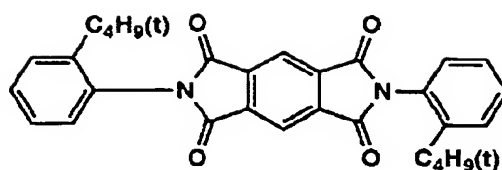
(5)



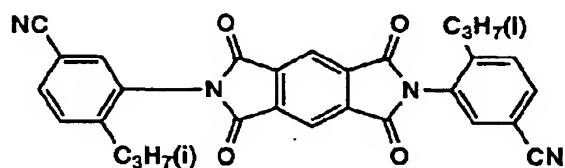
【0020】

【化6】

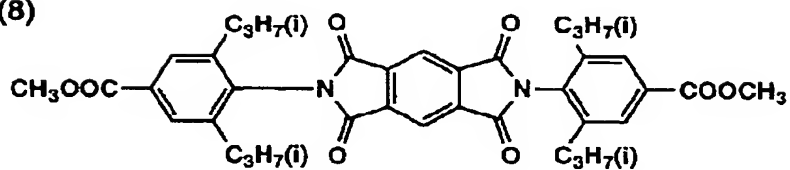
(6)



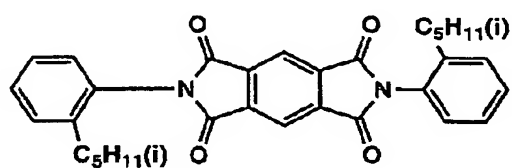
(7)



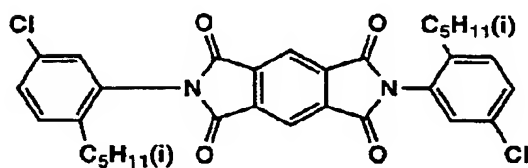
(8)



(9)



(10)



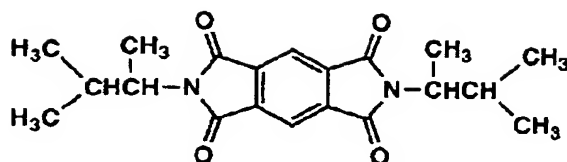
【0021】次に上記一般式(2)において、R₃は2級又は3級の例えばプロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ペンチル基又はオクチル基等のC₈以下のアルキル基であり、該一般式(2)に含まれる好ま

しい化合物例としては下記のを挙げるることができる。

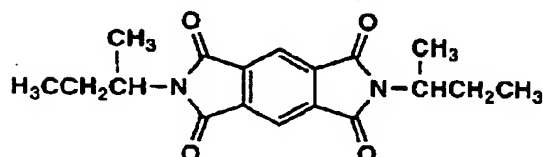
【0022】

【化7】

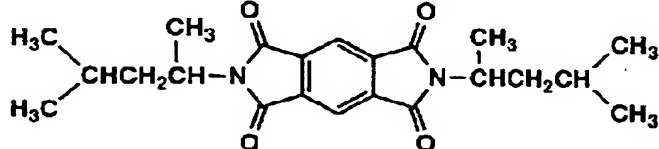
(11)



(12)



(13)



【0023】即ち、本発明は、分子量的には小さくとも立体的に高置換基が導入されたベンゼンテトラカルボン酸ジイミドからなる上記一般式(1)又は一般式(2)の化合物をn型CTMとして感光層中に含有せしめることにより高感度でかつ残留電位が小さく電子写真特性に優れた感光体を得るようにした点に特徴がある。

【0024】本発明の上記一般式(1)又は一般式(2)の化合物は、ピロメリット酸無水物と、例えばイソプロピルアニリン、イソブチルアニリン、t-ブチルアニリン、イソアミルアニリン、t-アミルアニリン、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、イソアミルアミン、又はt-アミルアミン等の塩基とを反応させて得られ、その代表的合成法(化合物1の合成例)を以下に説明する。

【0025】(化合物1の合成) 300mlの三口フラスコにピロメリット酸無水物21.8g(0.1mol)と2,6-ジイソプロピルアニリン52.8g(0.3mol)を酢酸50ml、オルトジクロロベンゼン250mlに分散し、加熱した。1時間還流後、エステル管をつけて加熱し、かつオルトジクロロベンゼンを補充しつつ酢酸を加熱溜去した。液温度が165℃を越えたら、加熱を止め、放冷後、ヘキサンを加えて濾過し、得られた白色結晶をトルエンに熱時溶解し、シリカゲル「ワコーゲルB0」(和光製薬(株)社製)20gを通して熱時濾過し、濾液を濃縮し、生じた結晶を濾過し、かつアルコールより再結晶して目的とする化合物1の43g(収率80%)を得た。

【0026】本発明の上記一般式(1)又は一般式(2)の化合物は優れた電子輸送能を有しており、これ

をバインダー樹脂中に相溶、或いは分散して感光体に使用することができる。

【0027】本発明の感光体はバインダー樹脂と共にCGM、上記一般式(1)又は一般式(2)の化合物からなるn型CTM及び従来のp型CTMを相溶、或いは分散して含有する感光性組成物を導電支持体上に塗布して得られる。

【0028】〈感光体の層構成〉図1は本発明の各種正帯電性感光体の層構成を説明する断面構成図である。例えば図1の(a)は、導電性支持体1、中間層2、CGMを含有するCGL4、n型CTMを含有するCTL5(CGL4とCTL5を含めて感光層3ともいう)をこの順に積層した積層構成の正帯電性感光体であり、図1の(b)は図1の(a)に保護層6を設けたものである。

【0029】また、図1の(c)は、導電性支持体1、中間層2、p型CTMを含有するCTL5、CGMと共にn型CTMを含有するCGL4(該CTL5とCGL4を含めて感光層3'ともいう)をこの順に積層した積層構成の正帯電性感光体であり、図1の(d)は図1の(c)に保護層6を設けたものである。

【0030】また、図1の(e)は、導電性支持体1、中間層2、CGMと共にn型CTM及びp型CTMを含有する感光層3''をこの順に設けた単層構成の正帯電性感光体であり、図1の(f)は図1の(e)に保護層6を設けたものである。

【0031】上記図1の(a)、図1の(b)の場合と異なり、図1の(c)、図1の(d)、図1の(e)、図1の(f)は後述する電荷移動メカニズムで説明する

ように、露光により発生した正及び負の電荷が感光体の表面近傍で発生するため、感光体表面の帯電電荷（正電荷）を、発生した負の電荷により速やかに消去することができ、より高い感度特性が発揮されるので好ましく、なかでも図 1 の（e）、図 1 の（f）の単層構成の正帯電性感光体の場合は、露光により発生した正及び負の電荷が共に速やかに移動して、帯電電荷（正電荷）の消去及びアースへの電荷の放出が行われるので特に好ましい。

【0032】又、本発明の n 型 CTM を含有する感光体は負帯電性感光体であってもよく、その場合該 n 型 CTM は、その他の添加剤の項で後述するように、積層構成の負帯電性感光体の CGL 及び／又は中間層等に含有される。

【0033】〈電荷移動のメカニズム〉図 2 は本発明の n 型 CTM を含有する感光体の電荷移動のメカニズムを説明する図であり、図 1 の（a）の積層構成の正帯電性感光体の場合は、図 2 の（g）に示すように露光 8 が CTL 5 を介して下層の CGL 4 に達し、そこで正、負の電荷を発生し、発生した負の電荷は CTL 5 を横切って表面の帯電電荷を打ち消し、正の電荷はアース 7 へと放出される。他方図 1 の（e）の単層構成の正帯電性感光体の場合は、図 2 の（h）に示すように露光 8 による電荷発生が感光体の感光層 3" の表面近傍で行われるため、負の電荷は速やかに表面の帯電電荷を打ち消し、正の電荷も又、速やかにアース 7 へと放出され、高感度特性が発揮される。

【0034】次に、本発明の感光体の感光層に含有される p 型 CTM、バインダー樹脂、CGM、酸化防止剤その他の添加剤等について説明する。

【0035】〈p 型 CTM〉本発明の感光体に用いられる p 型 CTM には通常の負帯電性感光体用として公知のものをすべて使用することができる。該 p 型 CTM としては例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルトリフェニルアミン化合物、ブタジエン誘導体などを挙げることができ、上記本発明の正帯電性感光体に保護層を設ける場合、そこに添加することもできる。図 1 の（c）及び図 1 の（d）のように CGL 4 が CTL 5 の上にある、所謂逆層構成型の正帯電性感光体においては本発明の n 型 CTM は CGL 4 や保護層 6 に添加することができる。

【0036】〈バインダー樹脂〉本発明の感光体の感光層に含有するバインダー樹脂としては例えばポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂及びこれらの共重合体などを挙げる事ができる。

【0037】本発明の n 型 CTM を積層構成正帯電性感光体（図 1 の（a）～図 1 の（d））の CTL 5 に用いる場合、その量はバインダー樹脂 100 重量部あたり 20～200 重量部が好ましい。また、上記 CTL 5 の厚さは好ましくは 5～30 μm である。また単層構成正帯電性感光体（図 1 の（e）、図 1 の（f））の感光層 3" の場合のバインダー：n 型 CTM：CGM の割合は 100：1～200：1～200 が好ましく、形成される感光層 3" の膜厚は 5～40 μm が好ましい。

【0038】〈CGM〉また本発明の感光体には CGM として公知のものをすべて使用できる、例えばセレン系の無機半導体、各種のフタロシアニン化合物、アゾ化合物、ピリリウム化合物、ペリレン化合物、イミダゾールペリレン化合物、スクアリウム化合物、多環キノン化合物を挙げることができる。

【0039】〈酸化防止剤〉また、本発明の感光層においてはオゾン劣化防止の目的で様々な酸化防止剤を添加することができる。たとえばヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン類、有機燐化合物などを挙げる事ができる。

【0040】〈その他の添加剤〉また、図 1 の（a）及び図 1 の（b）の積層型正帯電性感光体における n 型 CTM の代わり p 型 CTM を含有する従来の積層型負帯電性感光体の CGL 及び／又は中間層に本発明の前記一般式（1）又は一般式（2）の n 型 CTM を添加することにより、該負帯電性感光体の電子写真性能の向上を計ることができる。即ち負帯電性感光体において中間層は接着性ばかりでなく負電荷を速やかに導電性支持体 1 にリークする n 型半導体としての役割が期待されており、本発明の化合物の添加により画像欠陥の防止、繰り返し使用時の残留電位の増大防止などが期待できる。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

【0042】〈試料感光体 1 の調製〉下記のジブロムアンスアンスロン（CGM-1）2.0g とポリカーボネート樹脂「ユーピロン Z 200」（三菱瓦斯化学（株）社製）5.0g をジクロロエタン溶媒中でボールミルで分散した。ついで組成が顔料 6%、ポリカーボネート樹脂 50%、下記の p 型 CTM（PCTM-1）30%、本発明の化合物（1）（n 型 CTM）14% になるように塗布液を調製し、アルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム上に乾燥膜厚 25 μ になるように塗布して単層構成の感光体を得、これを試料感光体 1 とした。

【0043】

【化 8】

O=C1C(=O)c2cc(Br)ccc2C3=CC=CC=C3C1=CC=C4C(=O)C5=CC=CC=C5C(=O)C6=CC=CC=C6C4=CC=C36COc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(cc3)/C=C/c4ccc(cc4)C

【化9】

CN1C(=O)c2ccc3c2C(=O)N(C)C3=O

3

$\text{H}_{11}\text{C}_5\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_5\text{H}_{11})_2$

CCCCCOC(=O)c1ccc(cc1)N2C(=O)c3ccc4c(=O)n(c5ccc(=O)oc5C(=O)OCCCC)c6ccccc26

【0048】〈評価〉試料感光体1～5及び比較試料感光体1～5について静電紙試験装置「EPA-8100」（川口電気（株）社製）を用いて評価した。+6kVのコロナ帯電を5秒間行った後の帯電電位 V_a （ボルト）を測定し、さらにこれを5秒間暗所に放置して、暗減衰後の表面電位 V_i （ボルト）を測定し、次いで8luxの白色光を照射して表面電位 V_i （ボルト）を60

0（ボルト）から100（ボルト）に落とすに必要な露光量 $E1/6$ （ルクス・秒）を求め感度とし、得られた V_a （ボルト）、 V_i （ボルト）及び $E1/6$ （ルクス・秒）を表1に示した。

【0049】

【表1】

感光体		n-CTM の種類	電子写真性能			
			Va(ボルト)	Vi(ボルト)	E1/6ルクス/秒	
試料 感光体	1	化合物(1)	1020	750	4.5	本発明
	2	化合物(4)	1040	730	4.3	
	3	化合物(5)	1035	735	4.3	
	4	化合物(8)	1015	720	4.6	
	5	化合物(11)	1050	750	4.8	
比較 試料 感光体	1	—	1050	770	5.4	比較
	2	比較化合物(1)	995	695	5.5	
	3	比較化合物(2)	980	680	5.5	
	4	比較化合物(3)	1045	735	5.2	
	5	比較化合物(4)	1035	720	5.2	

【0050】表1より本発明のn型CTMを用いた試料感光体1～5は、該n型CTMを用いなかった比較試料感光体1及び、比較n型CTMを用いた比較試料感光体2～5に比して $E1/6$ （ルクス・秒）感度が優れていて、特に試料感光体1～4の芳香族系カルボン酸イミドのものが優れていることがわかる。また、比較試料感光体2、3は $E1/6$ （ルクス・秒）感度はn型CTMを用いなかった比較試料感光体1と同様に $E1/6$ （ルクス・秒）感度低下が大であった。また、比較試料感光体2～5では何れも感光層を形成するための塗布液の溶剤への溶解性、ポリマーへの相溶性が悪く、これは上記比較n型CTMが感光層中に結晶状態でしか存在しないためと考えられる。

【0051】また、比較試料感光体4、5はn型CTMを用いなかった比較試料感光体1より幾分ましであるが、試料感光体1～5の何れよりも劣る。これは巨大な分子量をもった溶解性基によって同じ重量で比べれば効果が薄くなるためと思われる。

【0052】即ち、表1より電子輸送性に優れた本発明のn型CTMを用いた試料感光体1～5は、n型CTMを用いなかった比較試料感光体1及び比較n型CTMを用いた比較試料感光体2～5に比して8luxの白色光を照射して表面電位 V_i （ボルト）を600（ボルト）から100（ボルト）に落とすに必要な露光量 $E1/6$

（ルクス・秒）が小さく、感度及び残留電位特性が優れていることが解る。

【0053】

【発明の効果】実施例により実証されたように、本発明のn型CTMを感光層中に含有する感光体は、白色光を照射して表面電位を600（ボルト）から100（ボルト）に落とすに必要な露光量 $E1/6$ （ルクス・秒）が小さく、感度及び残留電位特性が優れている等の効果を有する。

【図面の簡単な説明】

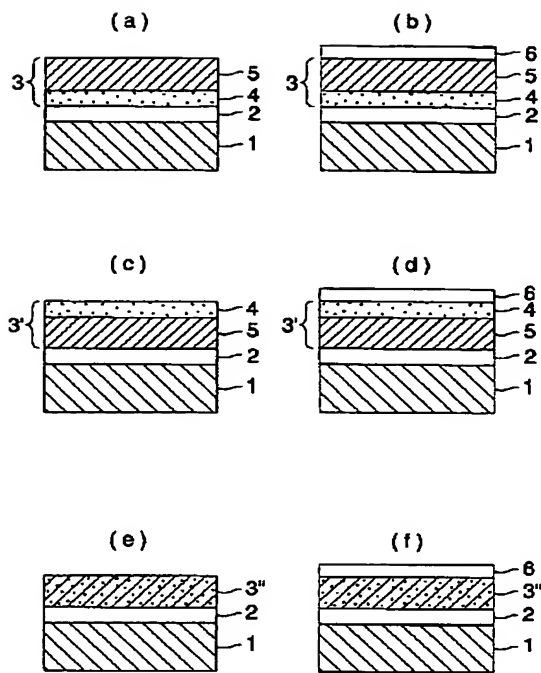
【図1】本発明の各種正常電性感光体の層構成を説明する断面構成図である。

【図2】本発明の感光体の電荷移動のメカニズムを説明する図である。

【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 中間層
- 3 感光層
- 4 電荷発生層（CGL）
- 5 電荷輸送層（CTL）
- 6 保護層
- 7 アース
- 8 露光

【圖 1】



【圖 2】

